

Кузьмин Михаил Владимирович

**МОДИФИКАЦИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЕ АЛКАНОЛАМИНАМИ
ЭПОКСИДНЫХ И ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.06 – Технология переработки полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2008

Работа выполнена на кафедре физической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова».

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Кольцов Николай Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Гарипов Руслан Мирсаетович

доктор технических наук,
профессор Сироткин Олег Семенович

Ведущая организация: ФГОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань

Защита состоится "24 сентября" 2008 г. в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.08.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "20 августа" 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000466035

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Черезова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка научно-обоснованных рецептур многокомпонентных мономер-олигомерных композиций имеет фундаментальное и прикладное значение в химии ВМС. Эффективным способом изменения структуры и регулирования свойств полимеров является химическая модификация и отверждение исходных мономеров реакционноспособными органическими соединениями. Эти соединения встраиваются в структурную сетку образующейся полимерной матрицы, что приводит к изменению строения межузловых участков, а следовательно и свойств полимеров. В качестве таких соединений для эпоксидных олигомеров широко используют глицидиловые эфиры и их производные (фенил-, бутил-, крезилглицидиловые эфиры и т.д.). Однако глицидиловые эфиры являются монофункциональными соединениями, применение которых обуславливает обрыв макромолекулярных цепей на ранних стадиях полиприсоединения. В связи с этим актуальным становится разработка методов синтеза ди-, три- и полифункциональных производных глицидиловых эфиров. В этом плане значительный интерес представляют полифункциональные алканол амины на основе диаминов и α -окисей, содержащих в своей структуре вторичные аминные и гидроксильные группы. Продукты окисалкилирования алифатических аминов применяются в качестве отвердителей эпоксидных смол. Такие алканол амины являются также эффективными сшивающими агентами для изоцианатсодержащих систем при нормальных условиях. Использование полифункциональных алканол аминов позволит направленно регулировать свойства как эпоксидных, так и уретановых полимеров. Поэтому разработка модифицированных эпоксидных и уретановых композиций с использованием полифункциональных гидрокси- и аминоксодержащих алканол аминов является актуальной задачей.

Целью работы являлось разработка эпоксидных и изоцианатсодержащих композиций с использованием полифункциональных алканол аминов различной реакционной способности и строения, выявление основных закономерностей формирования структуры и изучение свойств полученных полимеров.

При выполнении данной работы были поставлены следующие задачи:

1. Взаимодействием α -окисей с нуклеофильными агентами (аминами и аминокспиртами) синтезировать реакционноспособные полифункциональные алканол амины.
2. Изучить закономерности процессов получения эпоксидных и уретановых полимеров с использованием синтезированных алканол аминов.
3. Исследовать влияние алканол аминов на структуру и свойства модифицированных полиэпоксидов и полиуретанов.

Научная новизна работы.

1. Разработан технологичный способ получения полифункциональных алканол аминов на основе α -окисей и аминов различного строения. Показано,

что в среде растворителя в присутствии каталитической системы варьированием молярного соотношения исходных реагентов возможен направленный синтез алканоламинов различной структуры и функциональности.

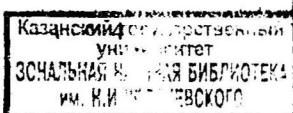
2. Впервые синтезированы и исследованы 18 моно-, ди- и тетразамещенных алканоламинов.
3. Установлено, что алканоламины являются модификаторами, позволяющими увеличить пласто-эластические свойства эпоксиаминных и эпоксиангидридных композиций, и выполняют роль отвердителей изоцианатсодержащих систем.
4. Выявлены основные закономерности влияния строения и содержания алканоламинов на формирование структуры и эксплуатационные характеристики полимерных композиций.

Практическая ценность работы состоит в том, что:

- разработан технологичный одностадийный метод синтеза алканоламинов взаимодействием α -окисей с аминами и аминокспиртами;
- путем модификации новыми алканоламинами эпоксиаминной, эпоксиангидридной систем и отверждения изоцианатсодержащих форполимеров получены полимеры, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами;
- с применением алканоламинов разработаны быстроотверждающиеся эпоксидные и уретановые композиции, которые апробированы и внедрены в производство на Чебоксарском ООО «Промтрактор-Промлит»;
- методики синтеза алканоламинов, выявленные закономерности модификации и отверждения ими эпоксидных и изоцианатсодержащих композиций могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов по направлениям «Высокомолекулярные соединения» и «Технология переработки полимеров и композитов».

Апробация работы.

Результаты исследований по теме диссертации докладывались на Всероссийских и Международных конференциях: X-ой международной научной конференции студентов и аспирантов и научно-методической конференции «II Кирпичниковские чтения» (Казань, 2001), молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2001), III Молодежной школе-конференции по органическому синтезу «Органический синтез в новом столетии» (Санкт-Петербург, 2002), V Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2002), VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002» (Нижнекамск, 2002), Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003), VIII научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005), XI Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез,



исследование свойств, модификация и переработка ВМС» (Казань, 2005), XI Российской научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология» (Москва, 2005), XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2007).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в виде 3 статей, 2 патентов РФ на изобретение и 12 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и приложения. Работа изложена на 153 страницах, содержит 36 рисунков, 42 таблицы и список литературы из 170 ссылок.

Благодарности. Автор выражает глубокую и искреннюю признательность научным консультантам к.х.н. Багрову Федору Венедиктовичу и к.х.н. Васильеву Эдуарду Пименовичу.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные объекты исследования: эпоксидиановый олигомер ЭД-20, уретановые форполимеры марок СКУ-ПФЛ-100, СКУ-ДФ-2, СКУ-7Л и модификаторы – алканоламины, синтезированные взаимодействием α -окисей и аминов различного строения; отвердители эпоксидиановой смолы ЭД-20 триэтилентетрамин (ТЭТА) и изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА).

В работе использованы следующие методы исследования: стандартные методы физико-механических и физико-химических испытаний, ИК-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, масс-спектрометрия с опцией прямого ввода, ЯМР ^1H высокого разрешения, тонкослойная хроматография, элементный анализ, термомеханический анализ и метод гель-золь анализа. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ЧР.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез алканоламинов на основе α -окисей и аминов различного строения

В данном разделе приведен новый способ получения и рассмотрено строение алканоламинов на основе оксиранов и аминов различной природы, а также изучены кинетические закономерности протекания реакций, лежащих в основе их синтеза.

Синтез алканоламинов на основе α -окисей и диаминов

В качестве исходных α -окисей использовались фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), аллилглицидиловый эфир (АГЭ), глицидол, эпихлоргидрин (ЭХГ), пропиленоксид, а в качестве алифатических диаминов применялись этилендиамин

(ЭДА) и гексаметилендиамин (ГМДА). В качестве ароматических диаминов использовались *m*-, *p*-фенилендиамины (ФДА), 2,4-толуилендиамин (ТДА), 4,4'-диаминодифенил (ДАДФ), 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ).

Алконоламины получали реакцией взаимодействия α -окисей с аминами. Для определения условий синтеза были изучены кинетические закономерности этой реакции (на примере взаимодействия ФГЭ, АГЭ, глицидола и ЭХГ с ЭДА) при 25°C в массе и в различных средах. За ходом реакции осуществляли контроль методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре ФСМ-1202 по изменению площади полосы поглощения 917 см⁻¹ эпоксидной группы во времени. На основании полученных данных были определены экспериментальные значения степени превращения эпоксидной группы ($x_{ЭГ}$). На рис. 1 приведены кинетические кривые реакции взаимодействия ФГЭ с ЭДА при температуре 25°C (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – рассчитанные зависимости по уравнению второго порядка). Как видно, реакция протекает в среде толуола с наибольшей скоростью в присутствии триэтиламина (ТЭА). На рис. 2 представлены сравнительные кинетические кривые реакций взаимодействия ЭДА с различными α -окисями. В табл. 1 и 2 приведены рассчитанные значения констант скоростей этих реакций.

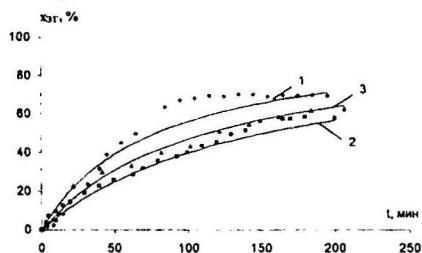


Рис. 1. Зависимости степени превращения эпоксидных групп от времени для реакции взаимодействия ФГЭ с ЭДА: 1 - в массе; 2 - в среде толуола; 3 - в среде толуола в присутствии ТЭА, T=25°C

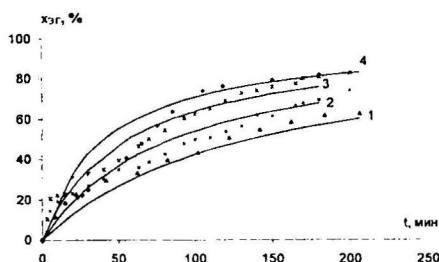


Рис. 2. Зависимости степени превращения эпоксидных групп от времени для реакции взаимодействия α -окисей с ЭДА в среде толуола в присутствии ТЭА: 1 - ФГЭ; 2 - АГЭ; 3 - глицидола; 4 - ЭХГ. T=25°C

Таблица 1

Константы скоростей реакций взаимодействия ФГЭ с ЭДА в различных средах при 25°C

Среда	$k \cdot 10^{-2}$, л/(моль*мин)
в массе	1,00
в толуоле	0,26
в толуоле в присутствии ТЭА	0,40

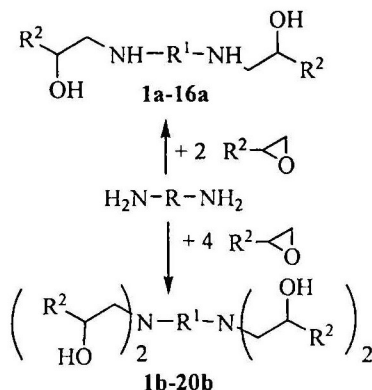
Таблица 2

Константы скоростей реакций взаимодействия α -окисей с ЭДА в среде толуола в присутствии ТЭА при 25°C

α -окись	$k \cdot 10^{-2}$, л/(моль*мин)
ФГЭ	0,40
АГЭ	1,1
Глицидол	5,2
ЭХГ	8,9

Анализ полученных данных показал, что скорости реакций взаимодействия α -окисей с диаминами описываются кинетическим уравнением второго порядка. Установлено, что скорость реакции взаимодействия α -окисей с ЭДА в среде толуола в присутствии ТЭА при температуре 25°C увеличивается в ряду: ФГЭ, АГЭ, глицидол и ЭХГ. С учетом результатов кинетических исследований, алифатические дизамещенные алканол амины **1a** - **9a** получали в среде толуола в присутствии каталитической системы, состоящей из ТЭА и дистиллированной воды, при температурах 25-30°C и мольных соотношениях оксирансодержащие соединения : алифатические амины, равных 2,0-2,5 : 0,9-1,0. Тетразамещенные алканол амины **1b** - **9b** получали в аналогичных условиях при температурах 50 - 60°C и мольных соотношениях исходных соединений 4,0-4,1 : 0,9-1,0 (схема 1).

Схема 1



- где 1 a,b. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$; 11b. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_6-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$;
 2 a,b. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_6-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$; 12 a,b. $\text{R}^1 = \text{meta-C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$;
 3 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---CH}_2-$; 13 a,b. $\text{R}^1 = \text{para-C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$;
 4 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_6-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---CH}_2-$; 14 a,b. $\text{R}^1 = -\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$;
 5 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{Cl---CH}_2-$; 15 b. $\text{R}^1 = -\text{C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$;
 6 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_6-$, $\text{R}^2 = \text{Cl---CH}_2-$; 16 a,b. $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_3-$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---O---CH}_2-$;
 7 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{HO---CH}_2-$; 17 b. $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_3-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$;
 8 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_6-$, $\text{R}^2 = \text{HO---CH}_2-$; 18 b. $\text{R}^1 = \text{meta-C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$;
 9 a. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{---O---CH}_2-$; 19 b. $\text{R}^1 = -\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$;
 10 b. $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$; 20 a,b. $\text{R}^1 = -\text{C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4-$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$.

Данные реакции являются автокаталитическими, на что указывает характер кривых, приведенных на рис. 1 (резкое возрастание степени превращения эпоксидных групп в начале реакции), что объясняется активацией эпоксидного цикла за счет образования водородных связей с ОН-группами, возникающими в ходе реакции.

Реакции оксиранов с алифатическими диаминами протекают в среде растворителя в мягких условиях с экзотермическим эффектом. Поэтому при

проведении реакций аминов с α -окисями при мольном соотношении 1:2 требовался отвод тепла. При этом со вторичной аминогруппой, образующейся в алканоламинах **1a-11a**, α -окиси реагируют в более жестких условиях при температурах 50-60°C с образованием соединений **1b-11b** (схема 1).

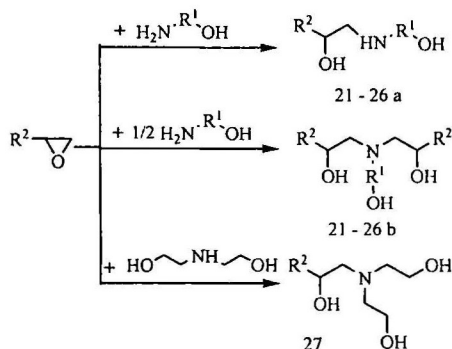
Алифатические алканоламины **10b** и **11b** получали прямым воздействием избытка оксида пропилена на диамины в массе. Синтез проводили при температурах 25 - 35°C и непрерывном перемешивании реакционной массы.

Синтезы ароматических алканоламинов **12a,b** -**16a,b** осуществляли путем взаимодействия оксиранов в среде изопропилового спирта в присутствии каталитической системы, состоящей из ТЭА и дистиллированной воды. В качестве оксирансодержащих соединений использовали ФГЭ и пропиленоксид. Синтезы проводили при температурах 30-60°C и непрерывном перемешивании. Соединения **17b** – **20b** получали в среде пропиленоксида.

Синтез алканоламинов на основе α -окисей и аминоспиртов

Реакции α -окисей (ФГЭ и АГЭ) с аминоспиртами (моноэтаноламином, пропаноламином и диэтаноламином) осуществляли в условиях, аналогичных для алифатических диаминов. Взаимодействие пропиленоксида с аминоспиртами проводили в массе в присутствии каталитических количеств ТЭА и дистиллированной воды (схема 2).

Схема 2



- где 21 a,b. $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_2-$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2-$;
 22 a,b. $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2-$;
 23 a. $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_2-$; $\text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2-$;
 24 a. $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$; $\text{R}^2 = \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2-$;
 25 a,b. $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_2-$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$;
 26 a,b. $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3-$;
 27 $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_2-$.

Полученные алканоламины **1a,b** - **26a,b**; **27** представляют собой кристаллические или смолообразные вещества от белого до темно-бурого цвета.

Индивидуальность полученных соединений установлена тонкослойной хроматографией, структуры подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

При исследовании методом ИК-спектроскопии взаимодействия эпоксидных соединений с аминами принимали во внимание изменение интенсивности спектральной полосы 917 см^{-1} и плеча 870 см^{-1} (деформационные колебания эпоксидного кольца). В ИК-спектрах продуктов превращения оксиранов при различном соотношении аминогруппы к эпоксидной группе наблюдалось исчезновение полосы оксиранового цикла при 917 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы C-O-C вблизи 1100 см^{-1} . Появление интенсивной полосы валентных колебаний OH- и NH- групп выражены полосой поглощения в области $3500 - 3270\text{ см}^{-1}$. Полученные полифункциональные алканол амины были применены для модификации эпоксидных композиций и в качестве сшивающих агентов при получении полиуретановых эластомеров.


Модификация эпоксидных композиций алканол аминами

Влияние алканол аминов на свойства эпоксиаминных композиций

В качестве модифицируемой системы использовалась эпоксиаминная композиция на основе смолы ЭД-20 и отвердителя ТЭТА. Проведенные исследования показали, что из 18 алканол аминов наибольшее влияние на свойства ОЭК оказывают алканол амины 3a, 5a, 10b, 21a (табл. 3). Модифицированные композиции готовили путем растворения 0÷5 мас.ч. алканол аминов в 7 мас.ч. аминного отвердителя (ТЭТА) с последующим тщательным смешением полученной смеси с ЭД-20 (100 мас.ч.).

Таблица 3

Алканол амины, используемые для модификации эпоксиаминной композиции ЭД-20 : ТЭТА

№ соед.	Алканол амин
3a	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
5a	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
10b	$\left(\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\left(\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3\right)_2$
21a	 $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Физико-механические и физико-химические свойства модифицированных отвержденных эпоксидных композиций (ОЭК) представлены на рис. 3 – 8 (номера кривых соответствуют номерам модификаторов схем 1 и 2). На рис. 3 и 4 приведены

зависимости адгезионной прочности при равномерном отрыве ОЭК от содержания алканоламинов от стали и алюминия марок «СТЗ» и «Д16» соответственно.

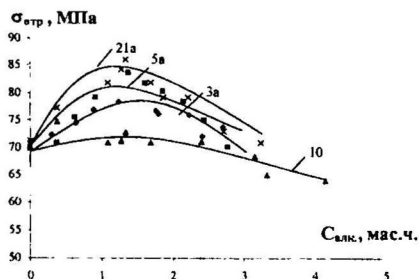


Рис.3. Зависимости адгезионной прочности в системе СТЗ-ОЭК-СТЗ от содержания алканоламинов

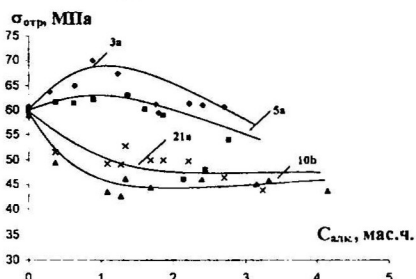


Рис.4. Зависимости адгезионной прочности в системе Д16-ОЭК-Д16 от содержания алканоламинов

Из данных рис. 3 и 4 следует, что введение 1-2 мас.ч. модификатора 3а увеличивает адгезию ОЭК как к стали, так и к алюминию, а модификаторов 5а и 21а - к стали на 15-20%. Результаты определения прочности при равномерном разрыве и относительного удлинения для модифицированных ОЭК представлены на рис. 5 - 6.

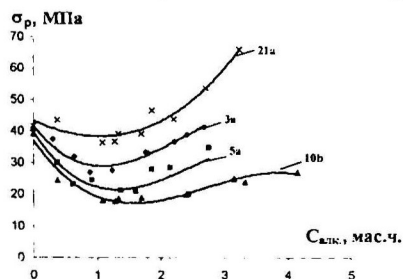


Рис. 5. Зависимости прочности при растяжении ОЭК на основе композиции ЭД-20+ТЭТА от содержания алканоламинов

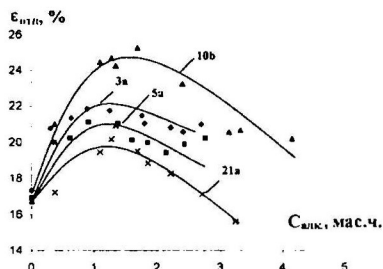


Рис. 6. Зависимости относительного удлинения ОЭК на основе композиции ЭД-20+ТЭТА от содержания алканоламинов

Как видно из рис. 5, при содержании алканоламинов до 1,0 – 2,0 мас.ч. наблюдается уменьшение значений предела прочности при разрыве, при дальнейшем же их увеличении предел прочности при растяжении возрастает. Кривые относительного удлинения модифицированных ОЭК (рис. 6) имеют противоположный вид, на первоначальном участке они монотонно возрастают, достигая максимальных значений в области 1,0-2,0 мас.ч. алканоламинов, в дальнейшем – снижаются. Аналогичный характер имеют зависимости модуля упругости модифицированных ОЭК от содержания алканоламинов. Это

свидетельствует о том, что добавки алканоламинов выполняют роль не только отвердителей, но и пластификаторов ОЭК.

Важной характеристикой ОЭК является ударная вязкость. Из данных рис. 7 следует, что введение алканоламинов до 1–2 мас. ч. приводит к увеличению ударной вязкости ОЭК, а дальнейшее их увеличение – к ее снижению. Характер этих зависимостей подтверждает пластифицирующее действие соединений **3a**, **5a**, **21a** и **10b** при их введении в исследованные ОЭК в количестве 1,0–2,0 мас. ч. Этот эффект подтверждается также представленными выше результатами по исследованию разрушающего напряжения и относительного удлинения модифицированных ОЭК.

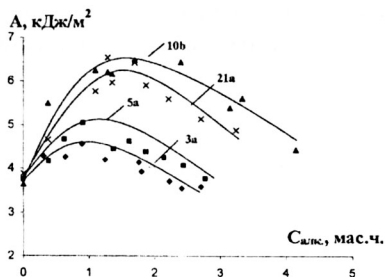


Рис. 7. Зависимости ударной вязкости ОЭК на основе композиции ЭД-20+ТЭТА от содержания алканоламинов

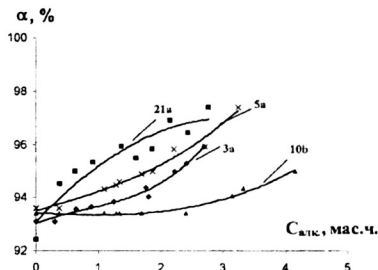
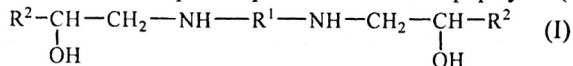


Рис. 8. Зависимости содержания гель-фракции ОЭК на основе композиции ЭД-20+ТЭТА от содержания алканоламинов

Из рис. 8 следует, что введение алканоламинов **3a**, **5a** и **21a** приводит к увеличению содержания гель-фракции в ОЭК, что свидетельствует о более полном протекании процесса отверждения модифицированных эпоксиаминных композиций.

Влияние алканоламинов на свойства эпоксиангидридных композиций

Актуальность создания новых быстроотверждающихся композиций горячего отверждения заключается не только в оптимизации процесса их отверждения, но и в многофункциональном назначении составляющих их компонентов, что упрощает состав композиции. Эпоксиангидридная композиция на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) широко используется в качестве связующего при изготовлении стеклопластиковых изделий. Однако композиция данного состава имеет высокую температуру отверждения. Известно, что алканоламины, содержащие в своей структуре аминные и гидроксильные группы (триэтаноламин) могут одновременно выполнять функцию катализатора, удлинителя цепи, пластификатора и т.п. Поэтому были проведены исследования по влиянию модификаторов **1a–8a** общей формулы (I)



где 1а: $R^1 = (CH_2)_2$, $R^2 = C_6H_5OCH_2$; 2а: $R^1 = (CH_2)_6$, $R^2 = C_6H_5OCH_2$; 3а: $R^1 = (CH_2)_2$, $R^2 = CH_2=CHCH_2OCH_2$; 4а: $R^1 = (CH_2)_6$, $R^2 = CH_2=CHCH_2OCH_2$; 5а: $R^1 = (CH_2)_2$, $R^2 = HOCH_2$; 6а: $R^1 = (CH_2)_6$, $R^2 = HOCH_2$; 7а: $R^1 = (CH_2)_2$, $R^2 = ClCH_2$; 8а: $R^1 = (CH_2)_6$, $R^2 = ClCH_2$, содержащих вторичные аминные и первичные гидроксильные группы, на свойства ОЭК «горячего отверждения», в частности, полученных отверждением системы ЭД-20 + ИМТГФА.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено взаимодействие ИМТГФА с алканолaminaми. При добавлении алканолamинов в ИМТГФА появляются полосы поглощения замещенной третичной амидной группы в области 1676 см^{-1} (рис. 9а) и увеличивается полоса поглощения свободной ОН-группы карбоксильной группы в области 3570 см^{-1} (рис. 9б), образующейся в результате раскрытия ангидридной группы.

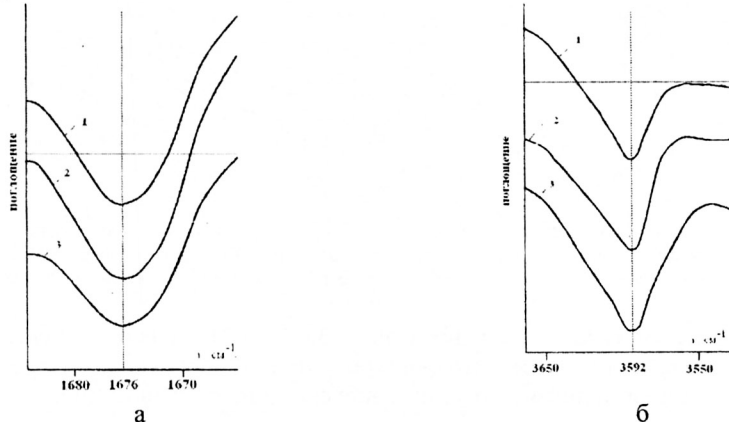
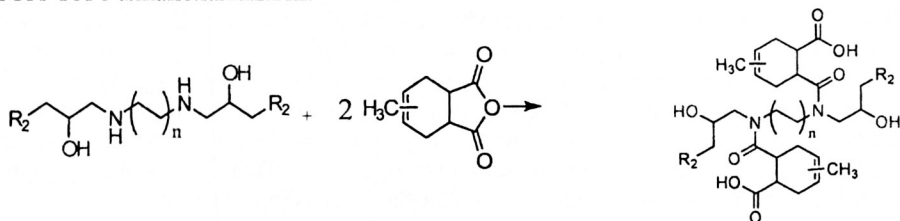


Рис. 9. Фрагменты ИК-спектров третичной амидной группы (а) и гидроксильной группы (б) системы ИМТГФА + алканолaмин 6а: 1- непосредственно после смешения; 2- через 15 мин после смешения, 3 – через 30 мин после смешения

Согласно полученным данным предложена следующая схема взаимодействия ИМТГФА с алканолaminaми:



где для алканолamинов 1а, 3а, 5а, 7а - $n=1$; для алканолamинов 2а, 4а, 6а, 8а - $n=3$.

На основании экспериментальных данных, а также справочной информации для модификации была выбрана эпоксидная композиция состава ЭД-20 : ИМТГФА = 100 : 70 мас. ч. При этом для эталонной композиции в качестве алканолamina был взят триэтанолaмин. Модификацию эпоксидных композиций проводили путём растворения 0,7 - 2,1 мас. ч. алканолaминов (соединения 1a-8a) в 70 мас. ч ИМТГФА. В результате получали отверждающие смеси, которые затем добавляли в ЭД-20. Приготовленные композиции отверждали при температурах 100-140°C в течение 4 - 8 час.

Свойства ОЭК при оптимальных количествах триэтанолaмина и алканолaминов 1a-8a и приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-механические и физико-химические свойства ОЭК, модифицированных алканолaминами 1a-8a

Алканолaмин	Содержание, мас. ч. (0,02 моль)	Время гелеобр., мин	$\sigma_{отр}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	$E_{отн}$, %	$E_{раст}$, МПа	A, кДж/м ²	α , %
триэтанолaмин	1,00	150	30,2	142	3,6	357	3,2	90,8
1a	1,80	155	55,2	136	15,6	308	3,5	95,2
2a	2,08	160	33,8	127	22,3	150	3,3	93,5
3a	1,45	140	56,2	146	16,3	290	3,4	96,1
4a	1,70	145	43,5	131	23,1	143	3,3	93,8
5a	1,23	110	55,9	140	15,7	300	3,9	95,8
6a	1,51	110	57,8	164	26,3	230	4,9	95,9
7a	0,71	83	49,7	151	31,3	195	4,6	95,6
8a	0,92	90	34,8	130	22,4	140	3,2	93,7

Из данных табл. 4 следует, что введение алканолaминов на основе этилендиaмина (1a, 3a, 5a и 7a) в смолу ЭД-20 повышает прочность и модуль упругости ОЭК, а алканолaминов на основе гексаметилендиaмина (2a, 4a, 6a и 8a) увеличивает эластичность ОЭК. Это объясняется тем, что ОЭК, модифицированные алканолaминами на основе ГМДА, имеют менее жесткую полимерную цепь. Максимальные значения прочности при равномерном сжатии и ударной вязкости наблюдаются для ОЭК, модифицированных алканолaминами на основе глицидола (6a), при введении которого возможно дополнительное отверждение по первичным гидроксильным группам. При добавлении алканолaминов на основе ФГЭ и АГЭ данные свойства изменяются незначительно. Модифицирующий эффект изученных алканолaминов подтверждается также результатами физико-химических исследований. При их добавлении в количестве 0,7-2,1 мас. ч. алканолaминов (1a, 3a, 5a и 7a) на 100 мас. ч. ЭД-20 уменьшается время гелеобразования и тем самым продолжительность отверждения, увеличивается содержание гель-фракции (табл. 4). Последнее может быть реализовано лишь при химическом внедрении алканолaминов в полимерную матрицу ОЭК, т.е. образованием ОЭК густосетчатой структуры.

Известно, что структура полимеров зависит от строения исходных мономеров и условий их отверждения. Как правило, эпоксидные полимеры в отвержденном состоянии имеют ламелярную структуру. Нами с помощью атомно-силовой микроскопии была изучена структура отвержденных эпоксиангидридных композиций. При этом исследовалась поверхность скола исходного и модифицированных ОЭК. Результаты исследований приведены на рис. 10.

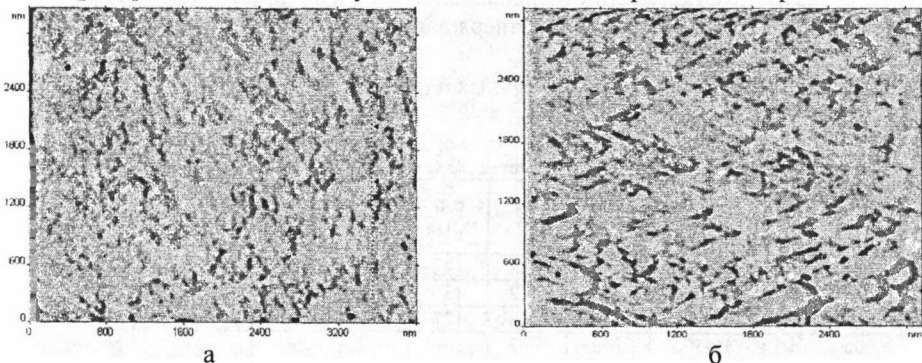


Рис. 10. Поверхности скола исходной и модифицированной ОЭК на основе систем ЭД-20 + ИМТГФА (а) и ЭД-20 + ИМТГФА + алканоламин 6а (0,7 мас. ч.) (б)

Из рис. 10 следует, что в результате модификации структура полимера изменяется от ламелярной к глобулярной, увеличиваются степень агрегации макромолекул и плотность их упаковки.

Модифицированные эпоксидные композиции нами были внедрены в качестве связующего при изготовлении полимерной модельно-стержневой оснастки.

Отверждение изоцианатсодержащих композиций алканолaminaми

Влияние строения алканоламинов на свойства полиуретановых эластомеров (ПУЭ)

В данном разделе исследовано влияние структуры алканоламинов на физико-механические и физико-химические свойства ПУЭ на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100.

ПУЭ получали путем смешения и последующей заливки в формы соответствующего форполимера (ФП) и алканоламинов при различных соотношениях их функциональных групп. До испытания на физико-механические свойства отвержденные образцы ПУЭ выдерживали при комнатной температуре в течение 15 суток. Полученные полимерные образцы представляют собой пленки от прозрачного до светло-желтого цвета.

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 5 следует, что форполимер СКУ-ПФЛ-100 хорошо отверждается с алканолaminaми, полученными на основе алифатических аминов (10b, 21a, 22a, 22b, 26b). Алканолaminaми на основе

ароматических диаминов (17b, 18b и 19b) обладают меньшей реакционно-способностью. Поэтому они менее пригодны для получения ПУЭ форполимерным методом. При отверждении форполимера СКУ-ПФЛ-100 алканоломином 10b наблюдаются максимальные прочностные характеристики. Это связано с тем, что алканоламин 10b обладает большей основностью по сравнению с остальными алканоламинами и реакционной способностью, достаточной для отверждения изоцианатсодержащих систем при комнатной температуре.

Таблица 5

Прочность при равномерном растяжении, относительное удлинение, твердость по Шору А и содержание гель-фракции ПУЭ, полученных при 100°C на основе СКУ-ПФЛ-100 и алканоламинов

№ п/п	Алканоламин	[NCO]:[OH]	$\sigma_{\text{раст}}$, МПа	$\epsilon_{\text{раст}}$, %	H, у.е.	P, %
1	25b	0,9	4,3	261	75	95,9
2	26b	0,9	4,4	120	74	96,8
3	21a	0,9	5,9	258	74	96,7
4	21b	0,9	4,9	216	72	95,8
5	22a	0,9	5,4	347	74	96,4
6	22b	0,9	4,8	311	71	96,9
7	27	0,9	4,1	316	71	96,4
8	10b	0,8	7,0	350	82	97,1
9	17b	0,8	2,2	111	72	96,2
10	18b	1,0	4,2	258	74	95,9
11	11b	1,0	2,4	49	72	95,4
12	19b	0,9	2,2	129	72	96,7
13	диэтаноламин	0,9	3,3	347	65	94,5

Примечание: остаточное удлинение для всех образцов не превышало 2 %.

Участие алканоламинов в образовании сетчатой структуры ПУЭ устанавливали с помощью масс-спектрометрии. Образцы ПУЭ после сокслетирования подвергали масс-разложению с помощью системы прямого ввода в программном режиме при температурах 150°C и 250°C (рис. 11).

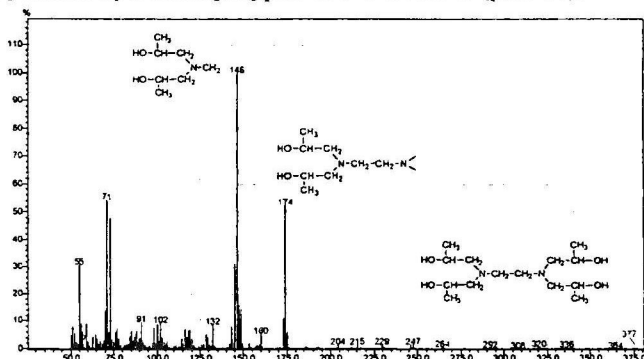


Рис. 11. Масс-спектр электронного удара ПУЭ на основе СКУ-ПФЛ-100 и 10b при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре источника ионов 250°C

Из рис. 11 следует, что для ПУЭ характерны молекулярные фрагменты m/z (относительная интенсивность, %): 292(0,3), 132(9), 174(54), что доказывает участие 10b в образовании полимерной сетки.

Кинетика отверждения изоцианатсодержащих форполимеров лапрамолом Л-294 и свойства полиуретановых эластомеров на их основе

В данном разделе исследована возможность применения алканоламина на основе пропиленоксида и 1,2-диаминоэтана, выпускаемого на ОАО «Нижнекамскнефтехим» под маркой «лапрамол 294», в котором основным веществом является алканоламин (10b), в качестве сшивающего агента (отвердителя) изоцианатсодержащих олигомеров. В качестве изоцианатсодержащих компонентов были использованы форполимеры СКУ-ПФЛ-100 на основе простого полиэфир полифурита, СКУ-7Л на основе сложного полиэфир полиизобутиленгликольадипината, СКУ-ДФ-2 на основе олигодиедиола и 2,4-ГДИ.

Методом ИК- спектроскопии на спектрофотометре ФСМ-1202 по изменению полосы поглощения 2275 см^{-1} изоцианатной группы во времени были изучены кинетические закономерности реакций отверждения этих форполимеров лапрамолом Л-294 при 25°C (рис. 12).

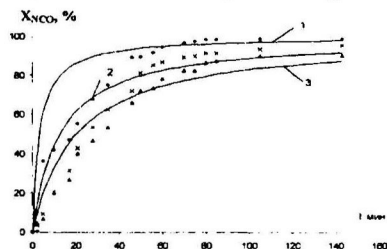


Рис. 12. Зависимости степени превращения изоцианатных групп от времени для реакций отверждения лапрамолом Л-294 различных форполимеров: 1 - СКУ-ПФЛ-100; 2 - СКУ-7Л; 3 - СКУ-ДФ-2.

Таблица 6
Константы скоростей реакций отверждения форполимеров лапрамолом Л-294 при 25°C

Форполимер	$k \cdot 10^{-2}$, л/(моль*мин)
СКУ-ПФЛ-100	20,48
СКУ-7Л	5,26
СКУ-ДФ-2	3,24

Обработка кривых рис. 12 показала, что скорости реакций отверждения форполимеров лапрамолом Л-294 описывается кинетическим уравнением второго порядка. В табл. 6 приведены рассчитанные величины констант скоростей этих реакций, из которых следует, что активность лапрамола Л-294 как отвердителя возрастает для форполимеров в ряду СКУ-ДФ-2, СКУ-7Л, СКУ-ПФЛ-100.

Для установления оптимального режима проводилось отверждение форполимера СКУ-ПФЛ-100 лапрамолом Л-294 при 80, 100°C и разных соотношениях функциональных групп $[\text{NCO}]:[\text{OH}]$. Результаты исследования прочности при равномерном растяжении полученных ПУЭ приведены на рис. 13, из которых следует, что для ПУЭ, полученных при 100°C и $[\text{NCO}]:[\text{OH}] = 0,6-0,8$, значения предела прочности при растяжении в 1,5-2 раза больше чем для ПУЭ, полученных при 80°C .

Таким образом нами выявлен оптимальный режим отверждения ПУЭ: температура 100°C, соотношение $[NCO]:[OH] = 0,6 : 0,8$, длительность 4 часа. Аналогичные результаты были получены для ПУЭ на основе форполимеров СКУ-7Л, СКУ-ДФ-2 и Л-294 (рис. 14).

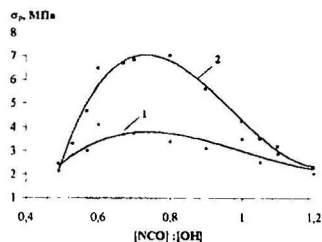


Рис. 13. Зависимости предела прочности при растяжении ПУЭ на основе СКУ-ПФЛ-100 и Л-294, полученных при 80°C (1) и 100°C (2), от мольного соотношения функциональных групп $[NCO]:[OH]$

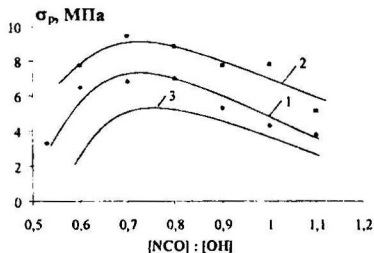


Рис. 14. Зависимости предела прочности при растяжении ПУЭ на основе Л-294 и форполимеров СКУ-ПФЛ-100 (1), СКУ-7Л (2) и СКУ-ДФ-2 (3) от мольного соотношения функциональных групп $[NCO]:[OH]$

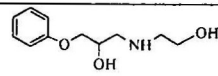
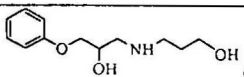
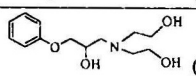
Проведенные исследования показали, что прочность ПУЭ, отвержденных лапрамолом Л-294 возрастает в ряду: СКУ-ДФ-2, СКУ-ПФЛ-100, СКУ-7Л.

Влияние соотношения и природы алканолamines и изоцианатсодержащих форполимеров на свойства полиуретановых эластомеров

Форполимеры (ФП) синтезировали на основе сложного полиэфира олигоэтиленбутиленгликольадипината П6-БА, 2,4-толуиленидиизоцианата (ФП1) и гексаметилендиизоцианата (ФП2) при двухмольном избытке диизоцианатного компонента. ПУЭ получали отверждением ФП алканолaminaми (21a), (22a) и (27) при температуре 100°C. В табл. 7 приведены свойства полученных ПУЭ.

Таблица 7




Физико-механические свойства ПУЭ на основе алканолamines и форполимеров

Алканоламин	$\frac{[NH + OH]}{[NCO]}$	$\sigma_{\text{раст.}}$, МПа	$\epsilon_{\text{отн.}}$, %	H, у.е.	P, %
 (21a)	0,9	7,8	590	60,6	97,7
	1,0	17,2/3,2	820/320	61,3/64,6	98,5/95,7
	1,1	9,7	560	60,0	98,2
 (22a)	0,9	11,3	775	59,2	97,1
	1,0	14,4/11,7	800/540	59,6/62,6	98,6/97,7
	1,1	12,6	680	58,5	97,9
 (27)	0,9	9,4	465	61,6	98,7
	1,0	9,9/24,1	505/800	62/82,6	97,8/98,2
	1,1	6,1	470	61,0	98,6

* Свойства ПУЭ для систем 2,5 и 8 приведены в виде дроби: в числителе даны свойства ПУЭ на основе ФП1, в знаменателе - на основе ФП2. Остальные ПУЭ получены на основе ФП1. Остаточное удлинение для всех образцов не превышало 2 %.

Как видно из табл. 7, зависимости физико-механических свойств (предел прочности при равномерном растяжении и относительное удлинение) ПУЭ от содержания отвердителя в реакционной смеси проходят через максимум, соответствующий стехиометрическому соотношению суммарного количества аминных и гидроксильных групп алканолamina к изоцианатным группам ФП. При этом образуются ПУЭ с оптимальной структурой, характеризующейся максимальными межмолекулярными взаимодействиями. Как известно, ПУЭ являются блоксополимерами, гибкие блоки которых образованы олигоэфирами, а жесткие – уретановыми и мочевинными звеньями. Замена ФП1 на ФП2 в ПУЭ на основе алканолamинов (21a) и (22a) приводит к понижению величин предела прочности при равномерном растяжении и относительного удлинения (см. табл. 7, системы 2 и 5), что объясняется наличием в ФП2 метиленовых звеньев, уменьшающих прочностные свойства, по сравнению с бензольными кольцами ФП1. Для ПУЭ на основе алканолamina (27) при переходе от ФП1 к ФП2 наблюдается повышение величин $\sigma_{\text{раст}}$ и $\varepsilon_{\text{отн}}$ (см. табл. 7, системы 2 и 8). Это обусловлено тем, что при синтезе таких ПУЭ в реакции с изоцианатными группами ФП участвуют только гидроксильные группы алканолamina (27) и его третичная аминогруппа проявляет каталитическую активность в реакции уретанирования. Из табл. 7 также следует, что ПУЭ на основе ФП2 и алканолamina (27) обладают повышенным содержанием гель-фракции по сравнению с ПУЭ на основе ГМДИ и алканолamинов (21a) и (22a). Следовательно, при использовании алканолamina (27) образуются ПУЭ с пространственно более сшитой структурой, что приводит к возрастанию их прочностных свойств. Следует также отметить, что для всех полученных ПУЭ термомеханические кривые имели вид, характерный для пространственно-структурированных эластичных полимеров. На этих кривых наблюдался небольшой «обратный ход» деформации, что является отличительным признаком эластомеров. Результаты термомеханических исследований представлены в табл. 8.

Таблица 8
Температуры стеклования и деструкции ПУЭ, полученных на основе алканолamинов и форполимеров при $[(\text{NH}+\text{OH})]:[\text{NCO}] = 1:1^*$

№ п/п	Алканоламин	Диизоцианат	T_g , °C	T_d , °C	ΔT , °C
1	 (21a)	$\frac{2,4 - \text{ТДИ}}{\text{ГМДИ}}$	$\frac{-37}{-49}$	$\frac{190}{226}$	$\frac{227}{275}$
2	 (22a)	$\frac{2,4 - \text{ТДИ}}{\text{ГМДИ}}$	$\frac{-26}{-45}$	$\frac{177}{215}$	$\frac{203}{260}$
3	 (27)	$\frac{2,4 - \text{ТДИ}}{\text{ГМДИ}}$	$\frac{-39}{-42}$	$\frac{209}{198}$	$\frac{248}{240}$

* Названия диизоцианатов и свойства соответствующих им ПУЭ приведены в виде дроби.

Из данных табл. 8 видно, что ПУЭ, полученные при использовании ГМДИ, имеют меньшие значения температуры стеклования, чем ПУЭ на основе 2,4-ТДИ, что вызвано большей гибкостью углеводородной цепи ГМДИ.

В работе также проведены исследования по влиянию соотношения и природы алканоламинов и форполимеров на диэлектрические свойства ПУЭ, а также на стойкость последних к действию различных агрессивных сред. Установлено, что с увеличением содержания алканоламинов в исходной реакционной смеси наблюдается повышение диэлектрических характеристик полученных ПУЭ. Хорошими диэлектрическими свойствами обладают ПУЭ, полученные отверждением ФП алканоламином (21а). Наибольшей гидролитической стойкостью обладают ПУЭ на основе СКУ-7Л, высокой устойчивостью к действию слабых растворов кислот и щелочей, а также смеси растворителей характеризуются ПУЭ на основе СКУ-ПФЛ-100. Наименее химически стойкими оказались ПУЭ на основе СКУ-ДФ-2.

Для полученных ПУЭ исследовались параметры трехмерной сетки с целью определения взаимосвязи между структурой и физическими свойствами. Установлено, что для ПУЭ на основе СКУ-ПФЛ-100 экспериментально определенные величины средней молекулярной массы M_c цепи между узлами трехмерной сетки незначительно отличаются от теоретически рассчитанных их значений, так при использовании Л-294 и соотношении $[NCO]:[OH] = 0,8:1$ $M_{c(эксп.)}=655$, $M_{c(расч.)}=630$. Значительные расхождения между этими величинами наблюдаются для ПУЭ на основе СКУ-ДФ-2 и СКУ 7Л, что обусловлено образованием дефектных структур при отверждении этих форполимеров лапрамолем Л-294. Наиболее эффективными в реакции уретанообразования оказались алканоламины (10b), (17b - 19b), (25b), при использовании которых происходит более полное отверждение ФП с образованием более плотно упакованной полимерной сетки.

Из проведенных исследований следует, что алканоламины можно применять для отверждения изоцианатсодержащих форполимеров. Максимальными прочностными свойствами обладают ПУЭ на основе сложного полиэфира П6-БА. Форполимер СКУ-ПФЛ-100, отвержденный Л-294, ввиду хороших технологических свойств был внедрен нами для герметизации швов стержневого ящика машины «LEAMPE-120» на ООО «Промтрактор-Промлит» (г. Чебоксары).

ВЫВОДЫ

1. Разработан технологичный одностадийный метод синтеза алканоламинов путем взаимодействия α -окисей с алифатическими и ароматическими аминами. Синтезированы и охарактеризованы 18 новых моно-, ди- и тетразамещенных алканоламинов. Реакции взаимодействия α -окисей с аминами протекают по кинетическому уравнению второго порядка.
2. Исследована возможность применения алканоламинов для регулирования структуры и свойств эпоксиаминных, эпоксиангидридных композиций. Показано, что наибольший модифицирующий эффект проявляется для эпоксиангидридных композиций.
3. Установлено, что введение алканоламинов в количестве 1–2 мас. ч. в эпоксиаминные композиции оказывает пластифицирующее действие, при этом в 1,5 раза увеличивается относительное удлинение и ударная вязкость модифицированных полимеров.
4. Показано, что введение алканоламинов (продуктов взаимодействия α -окисей с этилен- и гексаметилендиаминами) в количестве 0,7–2,1 мас. ч. в эпоксидиановую смолу ЭД-20, отверждаемую изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом, позволяет уменьшить температуру, время отверждения и получать отвержденные эпоксидные композиции с повышенными физико-механическими свойствами (адгезионная прочность возрастает в 1,5 раза, когезионная прочность – в 2–2,5 раза и относительное удлинение – в 3 раза по сравнению с немодифицированными эпоксидными композициями).
5. Исследовано влияние функциональности и строения алканоламинов и изоцианатсодержащих форполимеров на свойства полиуретановых эластомеров с установлением оптимальных режимов отверждения. Установлено, что полиуретаны с высокими прочностными характеристиками получают с использованием форполимера на основе сложного полиэфира и алифатических алканоламинов.
6. Получены новые полиуретановые эластомеры на основе промышленно выпускаемого лапрамола 294 и изоцианатсодержащих форполимеров различной природы. Показано, что реакции отверждения форполимеров лапрамолом Л-294 протекают по кинетическому уравнению второго порядка.
7. Разработаны модифицированные эпоксидные и полиуретановые композиции, обладающие высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами, которые апробированы и внедрены в производство на ООО «Промтрактор-Промлит» (г. Чебоксары). Эпоксидные композиции с использованием алканоламинов рекомендованы в качестве связующих при получении изделий из стеклопластика. Полиуретаны, полученные отверждением алканоламинами форполимеров СКУ-ПФЛ-100 и СКУ-7Л нашли применение в качестве герметизирующих составов.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Кузьмин М.В. Полиуретановые эластомеры на основе олигоуретандиизоцианатов и модифицированных аминспиртов / М.В. Кузьмин, Э.П. Васильев, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. - 2004. - №5. - С. 4-6.
2. Кузьмин М.В. Синтез и исследование производных феноксиметилоксирана и пропиленоксида в качестве отвердителей олигоуретандиизоцианата СКУ-ПФЛ-100 / М.В. Кузьмин, А.К. Титова, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского университета. -2004. - №2. С. 13-21.
3. Кузьмин М.В. Оксипропилированный этилендиамин – малотоксичный отвердитель изоцианатсодержащих систем / М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2007. - №2. - С.71-72.
4. Патент 2327684 РФ, МПК⁷ C07C 211/10, C07C 211/12, C07C 213/04, C07C 215/18. Способ получения алканоламинов / М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов (РФ). - № 2006145518/04. Заявл. 20.12.2006; опубл. 27.06.2008.
5. Патент 2327718 РФ, МПК⁷ C08L63/02, C08G 59/50, B32B 27/38. Эпоксидное связующее для композиционных материалов. / М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов (РФ). -№ 2007100608/04. Заявл. 09.01.2007; опубл. 27.06.2008.
6. Кузьмин М.В. Реакции фенилглицидилового эфира с аминспиртами / М.В. Кузьмин, Э.П. Васильев, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Молодежная науч. школа-конф. «Актуальные проблемы орг. химии». Тез. докл. - Новосибирск. -2001. - С. 155.
7. Кузьмин М.В. Синтез и свойства полиуретан-мочевинных эластомеров на основе модифицированных аминспиртов / М.В. Кузьмин, Э.П. Васильев, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // X Междунар. конф. студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модиф. и перераб. ВМС. II Кирпичниковские чтения» Тез. докл. – Казань. -2001.-С. 17.
8. Кузьмин М.В. Взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенилендиаминами / М.В. Кузьмин, Э.П. Васильев, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // V Молодежная научная школа-конференция по органич. химии. Тез. докл. – Екатеринбург. -2002. -С. 270.
9. Кузьмин М.В. Конденсация 3-фенокси-1,2-эпоксипропана с ароматическими и алифатическими динуклеофилами / М.В. Кузьмин, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов //III молодежная школа-конф. по органич. синтезу «Органический синтез в новом столетии». Тез. докл. – Санкт-Петербург. -2002. -С. 127.
10. Кузьмин М.В. Новые модификаторы полиуретановых эластомеров / М.В. Кузьмин, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов. –Чебоксары. -2002. -С. 227.
11. Кузьмин М.В. Модификаторы эпоксидных и полиуретановых композиций на основе производных фенилглицидилового эфира и диаминов / М.В. Кузьмин,

- Н.А. Белов, Н.И. Кольцов // Материалы Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения»: Тез. докл. – Казань, - 2003. – С. 74.
12. Кузьмин М.В. Полиуретановые эластомеры на основе оксипропилированных аминов и форполимера СКУ-ПФЛ-100 / М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов. –Чебоксары. -2004. - С.187-188.
13. Кузьмин М.В. Аминопроизводные фенилглицидилового эфира – новые модификаторы эпоксидных композиций / М.В. Кузьмин, А.К. Титова, Н.И. Кольцов // Материалы Междунар. конф. студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС». – Казань. – 2005. – С.173.
14. Кузьмин М.В. Реакции фенилглицидилового эфира с нитроанилинами / М.В. Кузьмин, А.К. Титова, С.М. Верхунов, Н.И. Кольцов // VIII Междунар. научная школа-конференция по органической химии: Тез. докл. –Казань. – 2005. - С. 68.
15. Кузьмин М.В. Применение оксипропилированных диаминов в качестве отвердителей изоцианатсодержащих систем / М.В. Кузьмин, Е.А. Капитонова, Н.И. Кольцов // XI Росс. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология»: Тез. докл. – Москва. - 2005. - С. 83-84.
16. Кузьмин М.В. Синтез и исследование аминопроизводных глицидиловых эфиров в качестве модификаторов эпоксидных композиций / М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов. - Чебоксары. -2006. - С. 66-67.
17. Кузьмин М.В. Влияние производных глицидиловых эфиров на свойства эпоксидноангидридных композиций / М.В. Кузьмин, Л.Г. Петрова, Н.И. Кольцов // XVII Российская молодежная науч. конф. «Проблемы теор. и эксперим. химии»: Тез. докл. - 2007. – Екатеринбург. - С. 197-198.

Соискатель



М.В. Кузьмин

Подписано в печать 12.08.2008 Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 444.

Чувашский государственный университет

Типография университета

428015 Чебоксары, Московский просп., 15

CO -